

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-136113

(43)公開日 平成6年(1994)5月17日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 G 64/30	N P U	9362-4 J		
C 08 K 5/13	K K J	7242-4 J		
5/15	K K J	7242-4 J		
5/36	K K L	7242-4 J		
5/49	K K M	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数7(全16頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-284710	(71)出願人 390000103 日本ジーイープラスチックス株式会社 東京都中央区日本橋浜町2丁目35番4号
(22)出願日	平成4年(1992)10月22日	(72)発明者 阪下健 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 日本ジーイープラスチックス株式会社内
		(72)発明者 下田智明 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 日本ジーイープラスチックス株式会社内
		(72)発明者 長井孝司 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 日本ジーイープラスチックス株式会社内
		(74)代理人 弁理士 鈴木俊一郎

(54)【発明の名称】 光学用成形体

(57)【要約】

【目的】 本発明は、流動性および溶融安定性などの成形性に優れ、着色が少なく、透明性に優れ、機械的特性に優れるとともに、複屈折の少ない共重合ポリカーボネートから形成されている光学用成形体および共重合ポリカーボネート組成物から形成されている光学用成形体を提供することを目的としている。

【構成】 本発明に係る光学成形体は、

[A] (i) レゾルシンおよび/または置換レゾルシンと、(ii)レゾルシンおよび置換レゾルシン以外の芳香族ジヒドロキシ化合物と、(iii)これら芳香族ジヒドロキシ化合物(i)および(ii)と反応して炭酸結合を形成しうる化合物とを共重合させてなる共重合ポリカーボネートから形成されてなる。また本発明に係る光学成形体は、上記[A]共重合ポリカーボネートに加えて、[B]添加剤を含んでなる共重合ポリカーボネート組成物から形成されてなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(i) レゾルシンおよび／または置換レゾルシンと、
 (ii) レゾルシンおよび置換レゾルシン以外の芳香族ジヒドロキシ化合物と、
 (iii) これら芳香族ジヒドロキシ化合物(i) および(ii) と反応して炭酸結合を形成しうる化合物とを共重合させてなる共重合ポリカーポネートから形成されていることを特徴とする光学用成形体。

【請求項2】前記共重合ポリカーポネートが、芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位のうち、(i) レゾルシンおよび／または置換レゾルシンから誘導される構成単位を2～90モル%の量で含有していることを特徴とする請求項1に記載の光学用成形体。

【請求項3】前記共重合ポリカーポネートが、芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位のうち、(i) レゾルシンおよび／または置換レゾルシンから誘導される構成単位を2～40モル%の量で含有していることを特徴とする請求項1に記載の光学用成形体。

【請求項4】

[A] (i) レゾルシンおよび／または置換レゾルシンと、(ii) レゾルシンおよび置換レゾルシン以外の芳香族ジヒドロキシ化合物と、(iii) これら芳香族ジヒドロキシ化合物(i) および(ii) と反応して炭酸結合を形成しうる化合物とを共重合させてなる共重合ポリカーポネートと、

[B] 添加剤とからなる共重合ポリカーポネート組成物から形成されていることを特徴とする光学用成形体。

【請求項5】前記[A] 共重合ポリカーポネートが、芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位のうち、(i) レゾルシンおよび／または置換レゾルシンから誘導される構成単位を2～90モル%の量で含有していることを特徴とする請求項4に記載の光学用成形体。

【請求項6】前記[A] 共重合ポリカーポネートが、芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位のうち、(i) レゾルシンおよび／または置換レゾルシンから誘導される構成単位を2～40モル%の量で含有していることを特徴とする請求項4に記載の光学用成形体。

【請求項7】[B] 添加剤が、(イ) pKa 値が3以下であるイオウ含有酸性化合物および／または該酸性化合物から形成される誘導体、(ロ) リン化合物、(ハ) エボキシ化合物、(ニ) フェノール系安定剤、(ホ) 離型剤、(ヘ) ホウ素系化合物からなる群から選ばれることを特徴とする請求項4に記載の光学用成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は光学用成形体に関し、さらに詳しくは、成形時の流動性に優れ、着色が少なく、透明性に優れた共重合ポリカーポネートから形成されている光学用成形体およびこの共重合ポリカーポネートを含む組成物から形成されている光学用成形体に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】近年、光ディスクは、大記録容量、非接触読み出し、高速アクセスが可能であるなどの利点を生かして広範な用途、例えばデジタルデータ用光ディスク、CD-ROM、コンパクトディスク、ビデオディスクなどに用いられている。

【0003】このような光ディスクなどの光学基板、光ファイバー、レンズ、照明器具用品などには優れた透明性が要求され、特に光学基板には再生レーザー光の波長領域で高い光線透過性を有するだけでなく、可視光領域から近赤外領域にわたる広範囲な波長での光線透過性が要求される。

【0004】また光学基板には、低吸水性、耐熱性などの特性も併せて要求される。従来このような特性を満たすものとして、ポリカーポネートから形成される光学用成形体が広く使用されている。

【0005】ところでこのような光学用成形体は、溶融されたポリカーポネートから所望形状に成形することにより得られるが、成形の際、ポリカーポネートは、溶融粘度が高く、流動性に劣るという問題点があった。もしポリカーポネートを溶融時の流動性が不十分なまま光学基板などに成形すると、複屈折の大きい光学基板が得られてしまう。

【0006】また一方ポリカーポネートを高温で溶融して流動性を上げようすると、溶融安定性が低下してしまい、成形時にポリカーポネートが熱分解して、色相および透明性が低下したり、機械的特性が低下するなどして、光学用成形体として不適合なものが得られてしまうことがあった。

【0007】このためポリカーポネート系光学成形体が本来有する優れた光学上の特性を有しているとともに、しかも成形時の流動性および溶融安定性に優れ、複屈折が小さく、色相および透明性に優れかつ機械的特性にも優れた光学用成形体の出現が望まれていた。

【0008】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、流動性および溶融安定性などの成形性に優れ、成形時の着色が少なく、透明性に優れ、機械的特性に優れるとともに、複屈折の少ない共重合ポリカーポネートから形成されている光学用成形体および共重合ポリカーポネート組成物から形成されている光学用成形体を提供することを目的としている。

【0009】

【発明の概要】本発明に係る光学用成形体は、[A] (i) レゾルシンおよび／または置換レゾルシンと、(ii) レゾルシンおよび置換レゾルシン以外の芳香族ジヒドロキシ化合物と、(iii) これら芳香族ジヒドロキシ化合物(i) および(ii) と反応して炭酸結合を形成しうる化合物とを共重合させてなる共重合ポリカーポネート

から形成されてなる。

【0010】また本発明に係る光学用成形体は、上記[A]共重合ポリカーボネートに加えて、[B]添加剤を含んでなる共重合ポリカーボネート組成物から形成されてなることが好ましい。

【0011】この[B]添加剤は、好ましくは、(イ)pKa値が3以下であるイオウ含有酸性化合物および/または該酸性化合物から形成される誘導体、(ロ)リン化合物、(ハ)エポキシ化合物、(ニ)フェノール系安定剤、(ホ)離型剤、(ヘ)ホウ素系化合物からなる群から選ばれる。

【0012】また上記のような[A]共重合ポリカーボネートは、芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位のうち、(i)レゾルシンおよび/または置換レゾルシンから誘導される構成単位を好ましくは2~90モル%の量で、より好ましくは2~40モル%の量で含有している。

【0013】

【発明の具体的な説明】以下、本発明に係る光学用成形体について説明する。本発明に係る光学用成形体は、透明性、色相に優れかつ複屈折が小さい。

【0014】本発明に係る光学用成形体は、光学用途であれば特に形状、用途などが限定されることなく用いられ、具体的に、デジタルデータ用光ディスク、CD-R OM、コンパクトディスク、ビデオディスクなどの光ディスク（光学基板）、光ファイバー、レンズ、照明器具用品などとして好適に用いられる。

【0015】このような本発明に係る光学用成形体は、[A]共重合ポリカーボネートから形成されている。また本発明に係る光学用成形体は、[A]共重合ポリカーボネートに加えて[B]添加剤を含んでなるとからなる共重合ポリカーボネート組成物からなることが好ましい。

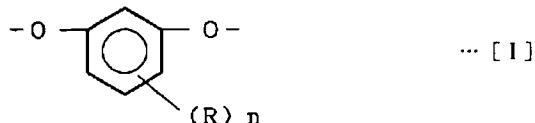
【0016】この[A]共重合ポリカーボネートは、(i)レゾルシンおよび/または置換レゾルシンと、(ii)レゾルシンおよび置換レゾルシン以外の芳香族ジヒドロキシ化合物と、(iii)これら芳香族ジヒドロキシ化合物(i)および(ii)と反応して炭酸結合を形成しうる化合物とを共重合させてなり、(i)レゾルシンおよび/または置換レゾルシンから誘導される単位と、(ii)レゾルシンおよび置換レゾルシン以外の芳香族ジヒドロキシ化合物

から誘導される単位と、(iii)これら芳香族ジヒドロキシ化合物(i)および(ii)と反応して炭酸結合を形成しうる化合物から誘導される単位とを含有している。

【0017】[A]共重合ポリカーボネートについて以下に説明する。このような(i)レゾルシンまたは置換レゾルシンから誘導される構成単位は、以下のような一般式[1]で表される。

【0018】

【化1】



【0019】上記式[1]において、Rはそれぞれ炭素数1~10の炭化水素基またはそのハロゲン化物、またはハロゲンであり、同一であっても異なっていてよい。nは0~4の整数である。

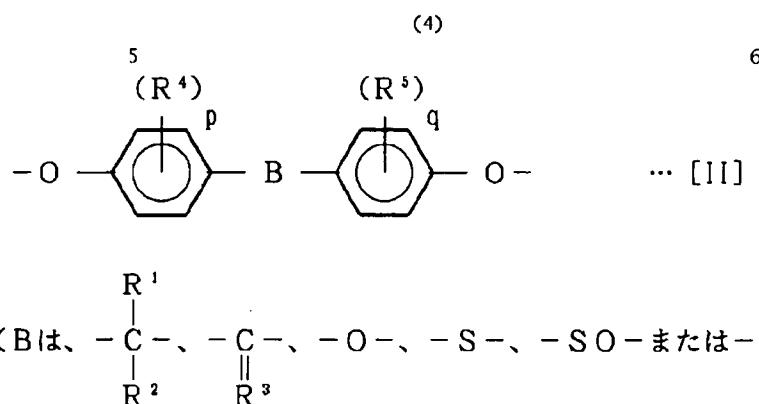
【0020】このような(i)レゾルシンおよび/または置換レゾルシンとしては、具体的に、レゾルシン、3-メチルレゾルシン、3-エチルレゾルシン、3-ブロビルレゾルシン、3-ブチルレゾルシン、3-t-ブチルレゾルシン、3-フェニルレゾルシン、3-クミルレゾルシン、2,3,4,5-テトラフルオロレゾルシン、2,3,4,5-テトラブロムレゾルシンなどが挙げられる。

【0021】これらのうち、レゾルシンが特に好ましい。本発明に係る[A]共重合ポリカーボネートでは、このような(i)レゾルシンおよび/または置換レゾルシンから誘導される構成単位は、芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位を100モル%とするとき、100モル%未満の量で含有されているが、好ましくは2~90モル%、さらに好ましくは2~40モル%の量で含有されている。

【0022】(ii)レゾルシンおよび/または置換レゾルシン以外の芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位は、特に限定はされず、通常ポリカーボネートを形成している下記のような芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位であってよい。

【0023】

【化2】



【0024】であり、 R^1 および R^2 は水素原子または1価の炭化水素基であり、 R^3 は2価の炭化水素基である。また R^4 、 R^5 は、ハロゲンまたは1価の炭化水素基であり、これらは、同一であっても異なっていてよい。 p 、 q は0～4の整数を表す。) このような(ii)芳香族ジヒドロキシ化合物としては、たとえばビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-1-メチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-t-ブチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-プロモフェニル)プロパンなどのビス(ヒドロキシアリール)アルカン類、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどのビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルフェニルエーテルなどのジヒドロキシアリールエーテル類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィドなどのジヒドロキシジアリールスルホキシド類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホンなどのジヒドロキシジアリールスルホン類などが挙げられる。

【0025】これらのうちでは、特に2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが好ましい。また上記のような芳香族ジヒドロキシ化合物(i) および(ii)と反応して(iii)炭酸結合を導入する化合物としては、具体的には、ジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、m-クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシリカーボネートなどの炭酸ジエステル、およびホスゲン

などのハロゲン化カルボニル化合物、などが挙げられる。

【0026】これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましい。本発明に係る[A]共重合ポリカーボネートは、上記のような構成単位以外に、ジカルボン酸、ジカルボン酸エステルまたはジカルボン酸ハロゲン化物から誘導される構成単位を含有していてもよい。この構成単位は、ポリエステルポリカーボネートである。

20 【0027】このようなジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステル、ジカルボン酸ハロゲン化物としては、テレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸、デカン二酸、ドデカン二酸、セバシン酸ジフェニル、テレフタル酸ジフェニル、イソフタル酸ジフェニル、デカン二酸ジフェニル、ドデカン二酸ジフェニル、テレフタル酸クロリド、イソフタル酸クロリド、セバシン酸クロリド、デカン二酸クロリド、ドデカン二酸クロリドなどを挙げることができる。

【0028】[A]共重合ポリカーボネート中には、このようなポリエステルポリカーボネート単位が、50モル%以下、好ましくは30モル%以下の量で存在していてもよい。

【0029】また[A]共重合ポリカーボネートは、本発明の目的を損なわない範囲で、1分子中に3個以上の官能基を有する多官能化合物とから誘導される構成単位を含有していてもよい。

【0030】このような多官能化合物としては、フェノール性水酸基またはカルボキシル基を3個以上有する化合物が好ましく、特にフェノール性水酸基を3個以上有する化合物が好ましく用いられる。具体的には、たとえば、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2',2"-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ジイソプロピルベンゼン、 α -メチル- α ', α '-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,4-ジエチルベンゼン、 α , α ', α "-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、フロログリシン、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)-ヘプタン-2、1,3,5-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、2,2-ビス-[4,4-(4,4'-ジヒドロキシフェニル)-シクロヘキシリ]-プロパン、トリメリット酸、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸、ピロメリッ

ト酸などが挙げられる。

【0031】これらのうち、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼンなどが好ましい。

【0032】このような構成単位は、共重合ポリカーボネート中の芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位を100モル%としたときに、通常、3モル%以下好ましくは0、1~2モル%さらに好ましくは0、1~1モル%の量で存在していてもよい。

【0033】上記のような[A]共重合ポリカーボネートは、ガラス転移温度(T_g)が、通常、100~150°C、好ましくは110~135°Cである。また熱分解温度は、通常、350~380°C、好ましくは360~380°Cである。

【0034】さらにJIS K 7210に準拠して、温度300°C、荷重1.2kgの条件で測定したメルトフローレート(MFR)は、通常、5~100g/10分、好ましくは8~50g/10分である。

【0035】このような共重合ポリカーボネートから形成される本発明に係る光学用成形体は、機械的特性、耐熱性、透明性ならびに色相に優れるとともに、耐薬品性にも優れ、成形時の流動性、溶融安定性などにも優れている。

【0036】特に本発明に係る光学用成形体を形成している共重合ポリカーボネートは、レゾルシンおよび/または置換レゾルシンから誘導される構成単位を含まない従来のポリカーボネートと比較してMFR(g/10分)が大きく、流動性、溶融安定性などの成形性に優れてい。このため本発明に係る光学成形体は、成形時の流動性に優れており、透明性、色相が低下したり、分子量などが低下することなく成形される。またこのように成形される光学成形体は、複屈折が小さい。

【0037】上記のような[A]共重合ポリカーボネートは、(i)レゾルシンおよび/または置換レゾルシンと、(ii)他の芳香族ジヒドロキシ化合物と、(iii)これら芳香族ジヒドロキシ化合物と反応して炭酸結合を形成しうる化合物とを用いて製造されるが、製造方法は、特に限定されない。具体的には、芳香族ジヒドロキシ化合物と反応して炭酸結合を形成しうる化合物としてホスゲンなどのハロゲン化カルボニルを用いる界面法および溶液法、炭酸ジエステルを用いる溶融法、固相重合法など

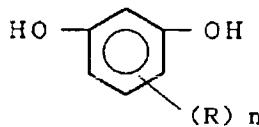
により製造される。

【0038】本発明では、これらのうち溶融重合法が好ましく、以下にその詳細を説明する。本発明では、共重合ポリカーボネートを溶融重合法により製造するに際して、(i)レゾルシンおよび/または置換レゾルシンと、(ii)他の芳香族ジヒドロキシ化合物と、(iii)炭酸ジエステルとが用いられる。

【0039】本発明で用いられる(i)レゾルシンおよび置換レゾルシンは、下記一般式[III]で表される。

10 【0040】

【化3】



… [III]

【0041】上記式[III]において、Rはそれぞれ炭素数1~10の炭化水素基またはそのハロゲン化物、またはハロゲンであり、同一であっても異なっていてよい。nは0~4の整数である。

【0042】このような置換レゾルシンとして、具体的には、前述の化合物が用いられる。これらのうちでは、レゾルシンが好ましく用いられる。これらは、単独であるいは組み合わせて用いられる。

【0043】本発明では、共重合ポリカーボネートを製造するに際して、このような(i)レゾルシンおよび/または置換レゾルシンは、芳香族ジヒドロキシ化合物中、100%未満の量で用いられるが、好ましくは2~90モル%、さらに好ましくは2~40モル%の量で用いられる。

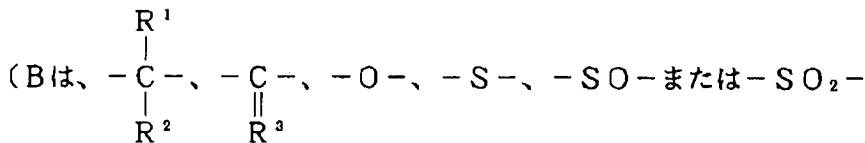
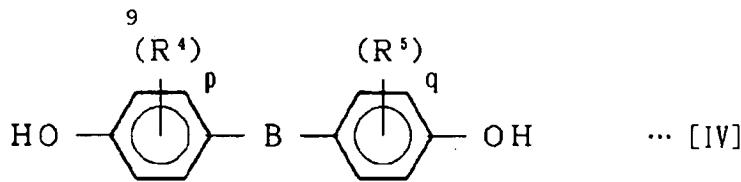
【0044】また(ii)レゾルシンおよび/または置換レゾルシン以外の芳香族ジヒドロキシ化合物は、芳香族ジヒドロキシ化合物を100モル%としたとき、好ましくは98~10モル%、さらに好ましくは98~60モル%の量で用いられる。

【0045】このような(ii)レゾルシンおよび/または置換レゾルシン以外の芳香族ジヒドロキシ化合物は、特に限定されないが、通常は、下記式[IV]で示される化合物、さらに下記[IV]のフェニル基に脂肪族基やハロゲン基が置換された化合物などが挙げられる。

40 【0046】

【化4】

(6)



【0047】であり、 R^1 および R^2 は水素原子または1価の炭化水素基であり、 R^3 は2価の炭化水素基である。また R^1 および R^2 は、ハロゲンまたは1価の炭化水素基であり、これらは、同一であっても異なっていてもよい。 p および q は0～4の整数である。) このような(i)芳香族ジヒドロキシ化合物としては、具体的には上述したような化合物が挙げられる。

【0048】これらのうちでは、特に2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが好ましく用いられる。また(iii)炭酸ジエステルとしては、具体的には上述したような化合物が挙げられる。

【0049】これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましく用いられる。本発明では、共重合ポリカーボネートを製造するに際して、(iii)炭酸ジエステルを100モル%としたとき、炭酸ジエステルは、好ましくは50モル%以下、さらに好ましくは30モル%以下の量でジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステルを含有してもよい。

【0050】このようなジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステルとしては、具体的には上述したような化合物が挙げられる。本発明では、ポリカーボネートを製造するに際して、上記のような炭酸ジエステルは、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して、0.95～1.30モル好ましくは1.01～1.20モルの量で用いられることが望ましい。

【0051】また本発明では、ポリカーボネートを製造するに際して、上記のような芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとともに、上述のような1分子中に3個以上の官能基を有する多官能化合物を用いることもできる。

【0052】多官能化合物が用いられる時は、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して、通常は0.03モル以下好ましくは0.001～0.02モルさらに好ましくは0.001～0.01モルの量で用いられる。

【0053】本発明では、上記のような(i)レゾルシンおよび/または置換レゾルシン、(ii)他の芳香族ジヒドロキシ化合物および(iii)炭酸ジエステルと、(a)アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金化合物からなる触媒の存在下に溶融重縮合させることが好まし

い。

【0054】このようなアルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物(a)としては、具体的には、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の有機酸塩、無機酸塩、酸化物、水酸化物、水素化物あるいはアルコラートなどが好ましく挙げられる。

【0055】より具体的には、このようなアルカリ金属化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸水素二リチウム、ビスフェノールAの二ナトリウム塩、二カリウム塩、二リチウム塩、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩などが用いられる。

【0056】またアルカリ土類金属化合物としては、具体的には、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、酢酸カリウム、酢酸マグネシウム、酢酸ストロンチウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸ストロンチウムなどが用いられる。

【0057】これら化合物は単独あるいは組み合わせて用いることができる。このようなアルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物(a)は、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して、通常、 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-5}$ モル、特に好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 2.5 \times 10^{-6}$ モルの量で用いられる。

【0058】アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物(a)の使用量が、芳香族ジヒドロキシ化合物総

20

30

40

40

50

11

量1モルに対して $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルであると、重合活性を高く維持できるとともに、得られる共重合ポリカーボネートの性質に悪影響を及ぼさない量で酸性化合物（後述する）を添加して、これら化合物が示す塩基性を充分に中和するかあるいは弱めることができ、色相、耐熱性、耐水性および耐候性に優れ、かつ長時間の溶融安定性に優れた共重合ポリカーボネートを得ることができる。

【0059】本発明では、触媒として、上記のような(a)アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物とともに、(b)塩基性化合物および／または(c)ホウ酸化合物を用いることができる。

【0060】このような塩基性化合物(b)としては、たとえば高温で易分解性あるいは揮発性の含窒素塩基性化合物が挙げられ、具体的には、以下のような化合物が挙げられる。

【0061】テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(Me_4NOH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド(Et_4NOH)、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド(Bu_4NOH)、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド($\phi-\text{CH}_2(\text{Me})_3\text{NOH}$)などのアルキル、アリール、アルアリール基などを有するアンモニウムヒドロオキシド類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミンなどの三級アミン類、 R_2NH （式中Rはメチル、エチルなどのアルキル、フェニル、トルイルなどのアリール基などである）で示される二級アミン類、 RNH_2 （式中Rは上記と同じである）で示される一級アミン類、ビリジン、ジメチルアミノビリジン、ピロリジノビリジンなどのビリジン類、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどのイミダゾール類、あるいはアンモニア、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド(Me_4NBH_4)、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド(Bu_4NBH_4)、テラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート(Bu_4NBP_4)、テトラメチルアンモニウムテトラフェニルボレート(Me_4NBP_4)などの塩基性塩。

【0062】これらのうち、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、特に金属不純物の少ない電子用テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類が好ましく用いられる。

【0063】また(c)ホウ酸化合物としては、ホウ酸および下記一般式で示されるホウ酸エステルなどが挙げられる。

$\text{B}(\text{OR})_n(\text{OH})_{4-n}$

式中、Rはメチル、エチルなどのアルキル、フェニルなどのアリールなどであり、nは1、2または3である。

【0064】このようなホウ酸エステルとしては、具体的には、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリヘキシル、ホウ酸トリヘプチル、ホウ酸トリフェニル、ホウ酸トリトリル、ホウ酸ト

10

12

リナフチルなどが挙げられる。

【0065】本発明で触媒として用いられる好ましい組合せとしては、(a)アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物と、(b)含窒素塩基性化合物とからなる組合せが挙げられる。

【0066】この際、(a)アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物は上記のような量で用いられ、(b)含窒素塩基性化合物は、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルの量で用いられる。(b)含窒素塩基性化合物の使用量が芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルであると、エステル交換反応、重合反応が十分な速度で進行し、さらに色相、耐熱性および耐水性などに優れた共重合ポリカーボネートが得られる点で好ましい。

【0067】このように(a)アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物と、(b)含窒素塩基性化合物とを組合せた触媒は、耐熱性および耐水性に優れるとともに色調が改良され、透明性に優れた高分子量の共重合ポリカーボネートを、高い重合活性で生成させることができる。

【0068】また本発明では、(a)アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物と、(c)ホウ酸またはホウ酸エステルとの組合せからなる触媒、さらに、(a)アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物と、(b)含窒素塩基性化合物と、(c)ホウ酸またはホウ酸エステルとの組合せからなる触媒が好ましく用いられる。

【0069】このような組合せからなる触媒において、(a)アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物および(b)含窒素塩基性化合物は、上記したような量で用いられることが好ましい。

【0070】(c)ホウ酸またはホウ酸エステルは、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して、 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-1}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-1}$ モル、さらに好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルの量で用いられる。

【0071】(c)ホウ酸またはホウ酸エステルの使用量が、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルであると、熱老化後に分子量の低下を起こしにくく、さらに色相、耐熱性および耐水性に優れた共重合ポリカーボネートが得られる点で好ましい。

【0072】特に(a)アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物と、(b)含窒素塩基性化合物と、(c)ホウ酸またはホウ酸エステルとからなる触媒は、透明性、耐熱性および耐水性に優れるとともに色調も改良され、高分子量の共重合ポリカーボネートを、高い重合活性で生成させることができる。

50

【0073】このような触媒を用いる(i)レゾルシンおよび/または置換レゾルシンと(ii)他の芳香族ジヒドロキシ化合物と(iii)炭酸ジエステルとの重縮合反応は、従来知られている芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの重縮合反応条件と同様な条件下で行なうことができる。

【0074】具体的には、80～250°C、好ましくは100～230°C、さらに好ましくは120～190°Cの温度で、0～5時間、好ましくは0～4時間、さらに好ましくは0～3時間、常圧下、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを反応させる。次いで反応系を減圧にしながら反応温度を高めて、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの反応を行ない、最終的には5mmHg以下好ましくは1mmHg以下の減圧下で240～320°Cの温度で芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの重縮合反応を行なう。

【0075】上記のような重縮合反応は、連続式で行なってもよく、またバッチ式で行なってもよい。また上記の反応を行なうに際して用いられる反応装置は、槽型であっても管型であっても塔型であってもよい。

【0076】このようにして得られる共重合ポリカーボネートでは、通常、極限粘度[η]が0.2～1.2dL/g、好ましくは0.3～1.0dL/gである。上記のような製造方法は、共重合ポリカーボネートの溶融重縮合に際して、毒性物質であるホスゲンや塩化メチレンなどを用いないで環境衛生上好ましい。

【0077】またこの溶融重合法によれば、得られる共重合ポリカーボネートにおいて、芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位100モル中、(i)レゾルシンおよび/または置換レゾルシンから誘導される構成単位が90モル%を超えるような量で(i)レゾルシンお

* よび/または置換レゾルシンを使用しても、他の方法、たとえば界面重合法等に比べて、色相、耐水性、耐熱性の優れた共重合ポリカーボネートが得られる。

【0078】本発明に係る光学用成形体は、上記のような[A]共重合ポリカーボネートに加えて[B]添加剤を含んでなる共重合ポリカーボネート組成物から形成されていることが好ましい。

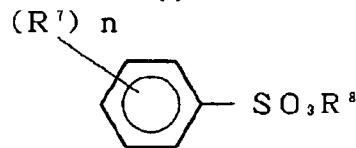
【0079】このような[B]添加剤としては、(イ)pKa値が3以下であるイオウ含有酸性化合物および/または該酸性化合物から形成される誘導体、(ロ)リン化合物、(ハ)エポキシ化合物、(ニ)フェノール系安定剤、(ホ)離型剤、(ヘ)ホウ素系化合物などが挙げられる。

【0080】これらは、1種であるいは2種以上組合させて用いられる。このような(イ)pKa値が3以下であるイオウ含有酸性化合物および該酸性化合物から形成される誘導体としては、具体的に、亜硫酸、硫酸、スルフィン酸系化合物、スルホン酸系化合物およびこれらの誘導体が挙げられる。

【0081】亜硫酸誘導体としては、ジメチル亜硫酸、ジエチル亜硫酸、ジブロビル亜硫酸、ジブチル亜硫酸、ジフェニル亜硫酸などが挙げられる。硫酸誘導体としては、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、ジブロビル硫酸、ジブチル硫酸、ジフェニル硫酸などが挙げられる。

【0082】スルフィン酸系化合物としては、ベンゼンスルフィン酸、トルエンスルフィン酸、ナフタレンスルフィン酸などが挙げられる。またスルホン酸系化合物およびこの誘導体としては、下記一般式[V]で表わされる化合物やそれらのアンモニウム塩が挙げられる。

【0083】
【化5】



… [V]

【0084】式中、R'は炭素数1～50の炭化水素基(水素はハロゲンで置換されていてもよい)であり、R^aは水素または炭素数1～50の炭化水素基(水素はハロゲンで置換されていてもよい)であり、nは0～3の整数である。

【0085】このようなスルホン酸系化合物およびこの誘導体としては、具体的に、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などのスルホン酸、ベンゼンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸エチル、ベンゼンスルホン酸ブチル、ベンゼンスルホン酸オクチル、ベンゼンスルホン酸フェニル、p-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸オクチル、p-トルエンスルホン酸フェニルなどのスルホン酸エステル、p-トルエンス

ルホン酸アンモニウムなどのスルホン酸アンモニウム塩などが挙げられる。

【0086】さらに上記一般式[V]で表されるスルホン酸化合物以外にも、トリフルオロメタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、スルホン化ポリスチレン、アクリル酸メチルースルホン化スチレン共重合体などのスルホン酸化合物が挙げられる。

【0087】本発明では、(イ)イオウ含有酸性化合物および該酸性化合物から形成される誘導体として、上記一般式[V]で表されるスルホン酸系化合物およびこの誘導体が好ましい。さらに上記一般式[V]において、R'、R^aが炭素数1～10の置換脂肪族炭化水素基、nが0～1の整数である化合物が好ましく用いられ、具体的には、ベンゼンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸ブ

チル、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸ブチルが好ましい。

【0088】これらのうちでも、p-トルエンスルホン酸ブチルが好ましい。本発明では、上記のような(イ) pKa 値が3以下であるイオウ含有酸性化合物および/または該酸性化合物から形成される誘導体を、上記[A]共重合ポリカーボネートに対して、0.1~10 ppm、好ましくは0.1~8 ppm、特に好ましくは0.1~5 ppm の量で添加する。

【0089】(ロ) リン化合物としては、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ビロリン酸、ボリリン酸、リン酸エステルおよび亜リン酸エステルが挙げられる。このようなリン酸エステルとしては、具体的に、たとえば、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、ジステアリルベンタエリスリチルジホスフェート、トリス(2-クロロエチル)ホスフェート、トリス(2,3-ジクロロプロピル)ホスフェートなどのトリアルキルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェートなどのトリシクロアルキルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリス(ノニルフェニル)ホスフェート、2-エチルフェニルジフェニルホスフェートなどのトリアリールホスフェートなどが挙げられる。

【0090】また亜リン酸エステルとしては、下記一般式で表される化合物が挙げられる。

P (OR),

(式中、Rは脂環族炭化水素基、脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基を表す。これらは同一であっても異なっていてもよい。) このような式で表される化合物として、たとえば、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリス(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリノニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、トリステアリルホスファイト、トリス(2-クロロエチル)ホスファイト、トリス(2,3-ジクロロプロピル)ホスファイトなどのトリアルキルホスファイト、トリシクロヘキシルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリス(エチルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ヒドロキシフェニル)ホスファイトなどのトリアリールホスファイト、フェニルジデシルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、フェニルイソオクチルホスファイト、2-エチルヘキシルジフェニルホスファイトなどのアリールアルキルホスファイトなどが挙げられる。

【0091】さらに亜リン酸エステルとして、ジステア

リルベンタエリスリチルジホスファイト、ビス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ベンタエリスリチルジホスファイトなどが挙げられる。

【0092】これらのうち(ロ)リン化合物として、上記一般式で表される亜リン酸エステルが好ましく、さらに芳香族亜リン酸エステルが好ましく、特にトリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイトが好ましい。

【0093】本発明では、上記のような(ロ)リン化合物を、[A]共重合ポリカーボネートに対して、通常10~1000 ppm、好ましくは50~500 ppm の量で添加する。

【0094】(ハ)エポキシ化合物としては、1分子中にエポキシ基を1個以上有する化合物が用いられる。具体的には、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、t-ブチルフェニルグリシジルエーテル、3,4-エポキシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキシルカルボキシレート、2,3-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、4-(3,4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシル)ブチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルエチレンオキシド、シクロヘキシルメチル3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-6'-メチルシロヘキシルカルボキシレート、ビスフェノール-Aジグリシジルエーテル、テトラブロモビスフェノール-Aグリシジルエーテル、フタル酸のジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸のジグリシジルエステル、ビス-エポキシシクロベンタジエニルエーテル、ビス-エポキシエチレンジリコール、ビス-エポキシシクロヘキシルアジベート、ブタジエンジエポキシド、テトラフェニルエチレンエポキシド、オクチルエポキシタート、エポキシ化ポリブタジエン、3,4-ジメチル-1,2-エポキシシクロヘキサン、3,5-ジメチル-1,2-エポキシシクロヘキサン、3-メチル-5-t-ブチル-1,2-エポキシシクロヘキサン、オクタデシル-2,2-ジメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、N-ブチル-2,2-ジメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、シクロヘキシル-2-メチル-3,4-エポキシシクロヘキシカルボキシレート、N-ブチル-2-イソプロピル-3,4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシルカルボキシレート、オクタデシル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、2-エチルヘキシル-3',4'-エポキシシクロヘキシカルボキシレート、4,6-ジメチル-2,3-エポキシシクロヘキシル-3',4'-エポキシシクロヘキシカルボキシレート、4,5-エポキシ無水テトラヒドロフタル酸、3-t-ブチル-4,5-エポキシ無水テトラヒドロフタル酸、ジエチル4,5-エポキシ-シス-1,2-シクロヘキシルジカルボ

キシレート、ジ-n-ブチル-3-t-ブチル-4,5-エポキシ-シス-1,2-シクロヘキシルジカルボキシレートなどが挙げられる。

【0095】これらのうち、脂環族エポキシ化合物が好ましく用いられ、特に3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレートが好ましい。

【0096】本発明では、このような(ハ)エポキシ化合物を、上記[A]共重合ポリカーボネートに対して、通常1~2000ppmの量で、好ましくは10~1000ppmの量で添加することが好ましい。

【0097】(ニ)フェノール系安定剤としては、具体的にたとえば、n-オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)プロピオネート、テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタン、ジステアリル(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-t-ブチル)ベンジルマロネート、4-ヒドロキシメチル-2,6-ジ-t-ブチルフェノールなどが挙げられる。

【0098】本発明では、上記のような(ニ)フェノール系安定剤は、[A]共重合ポリカーボネートに対して、通常10~1000ppm、好ましくは50~500ppmの量で用いられる。

【0099】(ホ)離型剤としては、一般的な離型剤が特に限定されずに用いられる。具体的にはたとえば、天然、合成バラフィン類、ポリエチレンワックス類、フルオロカーボン類などの炭化水素系離型剤、ステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸などの高級脂肪酸、オキシ脂肪酸類などの脂肪酸系離型剤、ステアリン酸アミド、エチレンビスステアロアミドなどの脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド類などの脂肪酸アミド系離型剤、ステアリルアルコール、セチルアルコールなどの脂肪族アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリグリセロール類などのアルコール系離型剤、ブチルステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレートなどの脂肪族酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル、脂肪酸ポリグリコールエステル類などの脂肪酸エステル系離型剤、シリコーンオイル類などのシリコーン系離型剤などが挙げられる。

【0100】本発明では、上記のような(ホ)離型剤は、[A]共重合ポリカーボネート100重量部に対して、通常、0.001~5重量部、好ましくは0.005~1重量部、さらに好ましくは0.01~0.5重量部の量で用いることができる。

【0101】また(ヘ)ホウ素系化合物としては、上述したような(c)ホウ酸化合物が挙げられ、具体的に、ホウ酸、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリヘキシル、ホウ酸トリヘプチル、ホウ酸トリフェニル、ホウ酸トリトリル、ホウ酸トリナ

フチルなどが挙げられる。

【0102】これらのうち、ホウ酸トリフェニルが好ましい。本発明に係る共重合ポリカーボネート組成物では、上記のような(ヘ)ホウ素系化合物は、[A]共重合ポリカーボネート100重量部あたり、0.00001~0.2重量部、好ましくは0.00005~0.02重量部の量で用いられることが好ましい。

【0103】このような(ヘ)ホウ素系化合物は、上述したように重合時に触媒の一成分(c)としてあらかじめ添加して使用することができ、もし重合時に必要量を添加しておけば重合後に添加する必要はない。

【0104】このような共重合ポリカーボネート組成物は、従来公知の方法で各成分を混練して製造することができる。たとえば各成分をターンブルミキサーやヘンシェルミキサーで代表される高速ミキサーで分散混合した後、押出機、バンパリーミキサー、ロール等で溶融混練する方法が適宜選択される。

【0105】共重合ポリカーボネート組成物を製造するに際しては、重縮合反応が終了して得られる溶融状態にある反応器内または押出機内の反応生成物である[A]共重合ポリカーボネートが溶融状態にある間に、直接、[B]添加剤を添加して混練することが好ましい。具体的には、たとえば、反応器内にある重縮合反応で得られた[A]共重合ポリカーボネートに、[B]添加剤を添加して共重合ポリカーボネート組成物を形成した後、押出機を通してペレタイズしてもよいし、また重縮合反応で得られた[A]共重合ポリカーボネートが反応器から押出機を通ってペレタイズされる間に、[B]添加剤を添加して、これらを混練して共重合ポリカーボネート組成物としてもよい。

【0106】[A]共重合ポリカーボネートに各添加剤(イ)、(ロ)、(ハ)、(ニ)、(ホ)、(ヘ)を添加する順序は問わない。上記のようにして得られる共重合ポリカーボネート組成物は、反応生成物である共重合ポリカーボネート[A]が溶融状態にある間に、上記[B]添加剤を添加し混練しているので、得られる樹脂組成物の熱履歴を減らすことができ、色相悪化や熱劣化の少ない共重合ポリカーボネート組成物を得ることができる。

【0107】また上記のように[B]添加剤すなわち(イ)pKa値が3以下であるイオウ含有酸性化合物および/または該酸性化合物から形成される誘導体、(ロ)リン化合物、(ニ)フェノール系安定剤あるいは(ヘ)ホウ素系化合物を上記の量で添加することにより、重合反応で得られた[A]共重合ポリカーボネート中に残存するアルカリ性触媒が中性化あるいは弱められ、またもし上記(イ)、(ロ)化合物が過剰に残存しても、これらが(ハ)エポキシ化合物と反応して中性化され、溶融時の滞留安定性がより向上された共重合ポリカーボネート組成物が得られる。

【0108】このような共重合ポリカーボネート組成物は、光学用成形体に成形するに際して、該組成物からなるペレットを再溶融しても、上記のように溶融時の熱安定性が向上されているので、特に熱分解が抑制され、分子量が低下にくく、着色しにくい。

【0109】本発明に係る光学用成形体は、上記のような共重合ポリカーボネート組成物から、優れた流動性および溶融安定性で成形される。さらに本発明に係る光学用成形体を形成する共重合ポリカーボネートおよび共重合ポリカーボネート組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、以下に示すような[B]添加剤以外の通常の耐熱安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、滑剤、防暴剤、天然油、合成油、ワックスなどを含有してもよい。

【0110】このような他の添加剤は、上記[B]とともに、溶融状態にある[A]に添加することもできるし、また一旦ペレタイズされた共重合ポリカーボネート組成物を再溶融して添加することもできる。本発明では前者の方法が好ましい。

【0111】このような耐熱安定剤としては、具体的には、たとえば、有機チオエーテル系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤などが挙げられる。チオエーテル系安定剤としては、たとえば、ジラウリル・チオジプロピオネート、ジステアリル・チオジプロピオネート、ジミリスチル-3,3'-チオジプロピオネート、ジトリデシル-3,3'-チオジプロピオネート、ベンタエリスリトール-テトラキス-(β -ラウリル-チオプロピオネート)などが挙げられる。

【0112】またヒンダードアミン系安定剤としては、たとえば、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)セバケート、1-[2-(3-(3,5-ジ-t-ブチル-4ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチル]-4-{3-(3,5-ジ-t-ブチル-4ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン、8-ベンジル-7,7,9,9-テトラメチル-3-オクチル-1,2,3-トリアズスピロ[4,5]ウンデカン-2,4-ジオン、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン、2-(3,5-ジ-t-ブチル-4ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレートなどが挙げられる。

【0113】これらは単独で用いても2種以上混合してもよい。これらの耐熱安定剤は、共重合ポリカーボネート100重量部に対して、0.001~5重量部、好ましくは0.005~0.5重量部、さらに好ましくは0.01~0.3重量部の量で必要に応じて用いられる。

【0114】このような耐熱安定剤は、固体状で添加し

てもよく、液体状で添加してもよい。また紫外線吸収剤としては、一般的な紫外線吸収剤が特に限定されずに用いられるが、サリチル酸系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤などが用いられる。

【0115】サリチル酸系紫外線吸収剤としては、たとえば、フェニルサリシレート、p-t-ブチルフェニルサリシレートが挙げられる。ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノントリヒドレート、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、4-ドデシロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸などが挙げられる。

【0116】ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチル-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチル-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチル-フェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチル-フェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'',4'',5'',6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]などが挙げられる。

【0117】シアノアクリレート系紫外線吸収剤としては、2-エチルヘキシリ-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレートなどが挙げられる。これらは、単独であるいは2種以上組合せて用いられる。

【0118】紫外線吸収剤は、[A]100重量部に対して、通常0.001~5重量部、好ましくは0.005~1.0重量部、さらに好ましくは0.01~0.5重量部の量で必要に応じて用いられる。

【0119】着色剤は、顔料であってもよく、染料であってもよく、また無機系であっても有機系であってもよい。またこれらを組み合わせて用いてもよい。無機系着色剤として、具体的には、二酸化チタン、ベンガラなどの酸化物、アルミニナホワイトなどの水酸化物、硫化亜鉛などの硫化物、セレン化物、鉛青などのフェロシアン化

物、ジンククロメート、モリブデンレッドなどのクロム酸塩、硫酸バリウムなどの硫酸塩、炭酸カルシウムなどの炭酸塩、群青などの硅酸塩、マンガンバイオレットなどのリン酸塩、カーボンブラックなどの炭素、ブロンズ粉やアルミニウム粉などの金属粉着色剤などが挙げられる。

【0120】有機系着色剤としては、具体的には、ナフトールグリーンBなどのニトロソ系、ナフトールイエローSなどのニトロ系、リソールレッドやボルドー10B、ナフトールレッド、クロモフタールイエローなどのアゾ系、フタロシアニンブルーやファストスカイブルーなどのフタロシアニン系、インダントロンブルーやキナクソンドバイオレット、ジオクサジンバイオレットなどの縮合多環系着色剤などが挙げられる。

【0121】着色剤は、【A】100重量部に対して、通常 1×10^{-6} ～5重量部、好ましくは 1×10^{-5} ～3重量部、さらに好ましくは 1×10^{-5} ～1重量部の量で必要に応じて用いられる。

【0122】本発明に係る光学成形体は、上記のような共重合ポリカーボネートまたは共重合ポリカーボネート組成物から、従来公知のポリカーボネートを成形方法により、前述したようなコンパクトディスク、光ディスク、光ファイバー、ヘッドライト、テールランプなどの自動車用レンズ、メガネ、カメラ、望遠鏡などのプラスチックレンズなどの用途に応じて成形される。

【0123】

【発明の効果】上記のような共重合ポリカーボネートまたは共重合ポリカーボネート組成物から形成されている本発明に係る光学用成形体は、通常のビスフェノール系ホモポリカーボネートから形成される光学用成形体に比較して、特に成形時の流動性、溶融安定性に優れおり、成形時に熱分解が起こりにくく、分子量が低下しにくくともに黄色化しにくく、色相安定性に優れているとともに優れた成形サイクルで成形される。

【0124】このような本発明に係る光学用成形体は、透明性および機械的特性に優れるとともに、複屈折も小さく、広範な光学用途に利用される。以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0125】

【実施例】本明細書において、共重合ポリカーボネートの組成、極限粘度【IV】、末端基の割合および共重合ポリカーボネート組成物の成形性、外観は、以下のようにして測定される。

【0126】[ポリカーボネートの組成割合] $^1\text{H-NMR}$ により、樹脂中の芳香族ジヒドロキシ化合物構成単位の割合を測定した。

【0127】[極限粘度【IV】] 塩化メチレン中、20°Cでウペローデ粘度計を用いて測定した。

[メルトフローレート(MFR; g/10分)] JISK 50

-7210に準拠し、温度250°C、荷重1.2kgで測定した。

【0128】[黄色度(YI)] 3mm厚の射出成形板を、シリンダー温度290°C、射出圧力1000kg/cm²、1サイクル4.5秒、金型温度100°Cで成形し、X、Y、Z値を、日本電色工業(株)製Colorand Color Deference Meter ND-1001 DPを用いて透過法で測定し、黄色度(YI)を測定した。

【0129】YI = $100 (1.277 X - 1.060 Z) / Y$
10 [光線透過率] ASTM D 1003の方法に従い、色相測定用の射出成形板を用いて測定した。

【0130】[ヘイズ] 日本電色工業(株)のNDH-200を用い、色相測定用の射出成形板のヘイズを測定した。

【0131】[滞留安定性] 320°Cの温度で15分間射出成形機のシリンダー内に樹脂を滞留させた後、その温度で射出成形を行った。この成形板のYI、MFR、光線透過率を測定した。

【0132】[耐水性] 色相測定用の射出成形板をオートクレーブ中の水に浸漬し、120°Cのオーブン中に5日間保持する。この試験片を用いてヘイズを測定した。

【0133】[成形性] ニッケル製のスタンパーを用いて、1サイクル5秒、金型温度90°Cで100ショット連続して5インチのディスクを、曇りや記録ミスがなく、製品として合格するレベルで、射出成形できるシリンドラー温度を調べた。

【0134】[アイソット衝撃強度] ASTM D256に準拠して、63.5×12.7×2mm(後ノッチ)の射出試験片を用いて測定した。試験片10本中の30破壊した本数も数えた。

【0135】

【実施例1】ビスフェノールA(日本ジーイープラスチックス(株)製)0.33キロモルと、蒸留精製をおこなったレゾルシン(三井石油化学工業株式会社製)0.11キロモルと、ジフェニルカーボネート(エニイ社製)0.46キロモルとを第1の250リットル槽型攪拌槽に仕込み、140°Cで溶解し、このレベルを保つようにビスフェノールAを毎時0.12キロモル、レゾルシンを毎時0.04キロモル、ジフェニルカーボネートを毎時0.16キロモルずつフィードしながら、この混合溶液を毎時芳香族ジヒドロキシ化合物換算で0.16キロモルずつ第2の50リットル槽型攪拌槽に送液する。この槽型攪拌槽の温度は180°Cに保つ。

【0136】触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを毎時0.04モルおよび水酸化ナトリウムを毎時0.00016モル(1×10^{-6} モル/モル-芳香族ジヒドロキシ化合物)添加し、滞留時間が30分となるようレベルを調整し攪拌する。

【0137】次に、この反応溶液を毎時芳香族ジヒドロキシ化合物換算で0.16キロモルずつ次の第3の温度

23

210°C、圧力200mmHgの50リットル槽型攪拌槽に送液する。滞留時間が30分となるようレベルを調整しフェノールを留出除去させながら攪拌する。

【0138】次に、この反応溶液を毎時芳香族ジヒドロキシ化合物換算で0.16キロモルずつ次の第4の温度240°C、圧力15mmHgの50リットル槽型攪拌槽に送液する。滞留時間が30分となるようレベルを調整しフェノールを留出除去させながら攪拌する。

【0139】次にこの反応物をギヤポンプで昇圧し、毎時芳香族ジヒドロキシ化合物換算で0.16キロモルずつ遠心式薄膜蒸発機に送入し、反応を進めた。薄膜蒸発機の温度、圧力はそれぞれ270°C、2mmHgにコントロールした。蒸発機下部よりギヤポンプにて280°C、0.2mmHgにコントロールされた二軸横型攪拌重合槽(L/D=3、攪拌翼回転直径220mm、内容積80リットル)に毎時芳香族ジヒドロキシ化合物換算で0.16キロモル(約40kg/時間)ずつ送り込み滞留時間30分にて重合させた。

【0140】次に、溶融状態のまままで、このポリマーをギヤポンプにて2軸押出機(L/D=17.5、バレル温度280°C)に毎時芳香族ジヒドロキシ化合物換算で0.16キロモル(約40kg/時間)ずつ送入し、p-トルエンスルホン酸ブチルを毎時0.00032モル(触媒として使用した水酸化ナトリウムの2倍モル量)連続して混練し、ダイを通してストランド状とし、カッターで切断してペレットとした。

【0141】結果を表1に示す。

【0142】

【実施例2】実施例1において、ビスフェノールA(日本ジーイープラスチックス(株)製)0.264キロモルと、レゾルシン(三井石油化学工業株式会社製)0.176キロモルを用いた以外は実施例1と同様の方法でペレットを得た。

【0143】結果を表1に示す。

【0144】

【実施例3】実施例1において、触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを毎時0.04モルおよび水酸化ナトリウムを毎時0.00016モル(1×10⁻⁶モル/モル-芳香族ジヒドロキシ化合物)添加する時に、同時にホウ酸トリフェニルを0.004モル添加した以外は実施例1と同様の方法でペレットを得た。結果を表1に示す。

【0145】

【実施例4】実施例3において、重合したポリマーを溶融状態のまま、ギヤポンプにて2軸押出機(L/D=17.5、バレル温度285°C)に毎時ビスフェノールA換算で0.16キロモル(約40kg/時間)ずつ送入し、p-トルエンスルホン酸ブチルを毎時0.00032モル(触媒として使用した水酸化ナトリウムの2倍モル量)混練する際に、同時に、共重合ポリカーボネートに

24

対してトリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト(マーク2112:アデカアーガス社製)300ppm、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,'4'-エポキシシクロヘキシカルボキシレート(セロキサイド2021P:ダイセル化学社製)300ppm、ハイテック164(炭化水素系離型剤:エチル-ペトロレアムーアディティーズ社製)1000ppmを連続して混練した以外は実施例3と同様の方法でペレットを得た。

【0146】結果を表1に示す。

【0147】

【実施例5】実施例4において、他の添加剤とともに、n-オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)プロピオネート(マークAO-50:アデカアーガス社製)300ppmを連続して混練した以外は実施例4と同様の方法でペレットを得た。

【0148】結果を表1に示す。

【0149】

【実施例6】実施例4において、ビスフェノールA(日本ジーイープラスチックス(株)製)0.22キロモルと、レゾルシン(三井石油化学工業株式会社製)0.22キロモルを用いた以外は実施例4と同様の方法でペレットを得た。

【0150】結果を表1に示す。

【0151】

【比較例1】実施例1において、レゾルシンは用いず、ビスフェノールA(日本ジーイープラスチックス(株)製)0.44キロモルのみを用いた以外は実施例1と同様の方法でペレットを得た。

【0152】結果を表1に示す。

【0153】

【比較例2~4】実施例5において、レゾルシンは用いず、ビスフェノールA(日本ジーイープラスチックス(株)製)0.44キロモルのみを用い、表1に示す化合物を表1に示す量用いた以外は実施例5と同様の方法でペレットを得た。

【0154】結果を表1に示す。

【0155】

【実施例7、8】実施例4、6において、蒸発機下部よりギヤポンプにて285°C、0.2mmHgにコントロールされた二軸横型攪拌重合槽(L/D=3、攪拌翼回転直径220mm、内容積80リットル)に毎時芳香族ジヒドロキシ化合物換算で0.16キロモル(約40kg/時間)ずつ送り込み滞留時間30分にて重合させた以外は、表1に示すように実施例4、6と同様の方法でペレットを得た。

【0156】結果を表1に示す。

【0157】

【比較例5】実施例7において、レゾルシンは用いず、ビスフェノールA(日本ジーイープラスチックス(株)製)0.44キロモルのみを用い、表1に示す化合物を

表1に示す量用いた以外は実施例7と同様の方法でベレットを得た。
【0158】結果を表1に示す。

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
レゾルシン/ビスフェノールA (仕込モル比)	25/75	40/60	25/75	25/75	25/75
添加剤					
(イ) 酸性化合物（p-トルエンスルホン酸アチル） 量(モル/モルカルボニル)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
(ロ) リン化合物(マーク2112:アダカアーガス) 量(ppm)	—	—	—	300	300
(ハ) フェノール系安定剤(マークAO-BD:アデカアーガス) 量(ppm)	—	—	—	—	300
(二) エポキシ化物(セロキサイド2020P:ダイセル化学) 量(ppm)	—	—	—	300	300
(ホ) 離型剤(ハイテック164:Efivo Petroleum Additives) 量(ppm)	—	—	—	1000	1000
(ヘ) ボウ素系化合物(トリフェニルボレート) 量(モル/モルカルボニル)	—	—	2.5	2.5	2.5
相溶組成(組成モル比) レゾルシン/ビスフェノールA	25/75	40/60	25/75	25/75	25/75
初粘度([IV] (dl/g)) MFR (g/10min:250°C. 1. 2kg荷重)	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
軟化点(YI) 光線透過率(%) ヘイス	1.5 91.0 0.2	2.0 91.0 0.2	1.5 91.0 0.2	1.5 91.0 0.2	1.5 91.0 0.2
溶留MFR (g/10min: 250°C. 1. 2kg荷重) MFR上昇率(%) 色相(YI) 光線透過率(%)	1.6 1.2 91.0	2.1 1.3 91.0	1.6 1.1 91.0	1.6 1.1 91.0	1.6 1.1 91.0
耐水性 ヘイス	2	2	3	3	3
成形性 (℃)	320	310	320	320	320
アイソフト耐壓強度(後ノッチ: Kg/cm/cm) 破壊本数/10枚	5.3 2	5.7 0	5.3 2	5.2 1	5.4 1

【0160】

【表2】

表1. (続き)

	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
レゾルシン/ビスフェノールA (仕込モル比)	4.0/6.0	0/100	0/100	0/100	0/100
添加剤					
(イ) 酸性化合物 (ドートルエンスルホン酸アチル) 量 (モル/モルカリ金属)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
(ロ) リン化合物 (マーク2112: アデカアーガス) 量 (ppm)	3.00	-	-	3.00	3.00
(ハ) フェノール系安定剤 (マークAO-50: アデカアーガス) 量 (ppm)	-	-	-	-	3.00
(ニ) エチオキシ化合物 (セロキサイド222IP: ダイセル化学) 量 (ppm)	3.00	-	-	3.00	3.00
(ホ) 硫酸剤 (ハイテック1.6: Etilyl Petroleum Additives) 量 (ppm)	1.000	-	-	1.000	1.000
(ヘ) ホリ素化合物 (トリフェニルボレート) 量 (モル/モルカリ金属)	2.5	-	2.5	2.5	2.5
樹脂組成 (組成モル比) レゾルシン/ビスフェノールA	4.0/6.0	0/100	0/100	0/100	0/100
初期粘度 (IV) (dl/g) MFR (g/10min; 250°C, 1.2kg荷重)	0.36 2.0 1.2 0.2	0.36 1.0 1.0 0.2	0.36 1.0 0.9 0.2	0.36 1.0 0.9 0.2	0.36 1.0 0.9 0.2
物性 色相 (YI) 光線透過率 (%) ヘイズ	91.0 91.0 91.0	91.0 91.0 91.0	91.0 91.0 91.0	91.0 91.0 91.0	91.0 91.0 91.0
荷重 MFR (g/10min; 250°C, 1.2kg荷重)	2.1 5.5 1.3 91.0	1.1 1.5 1.1 91.0	1.1 1.5 1.1 91.0	1.1 1.5 1.1 91.0	1.1 1.5 1.1 91.0
耐水性 ヘイズ	3	2	4	3	3
成形性 (C)	310	340	340	340	340
アイソントテンション (後ノッチ: Kg cm/cm) 破壊本数/10枚	58.0	35.7	34.7	35.7	36.7

【0161】

【表3】

表1. (続き)

	実施例7	実施例8	比較例5
レゾルシンノビスフェノールA (仕込モル比)	25/75	40/60	0/100
添加剤			
(イ) 酸性化合物 (p-トルエンスルホン酸ブチル) 量 (モル/モルーアルカリ金属)	2.0	2.0	2.0
(ロ) リン化合物 (マーク 2112: アデカーガス) 量 (ppm)	300	300	300
(ハ) フェノール系安定剤 (マーク AD-ED: アデカーガス) 量 (ppm)	-	-	-
(ニ) エポキシ化合物 (セロキサイド 2021P: ダイセル化学) 量 (ppm)	300	300	300
(ホ) 駆型剤 (ハイチック 164: Ethyl Petroleum Additives) 量 (ppm)	1000	1000	1000
(ヘ) ホウ素系化合物 (トリフェニルボレート) 量 (モル/モルーアルカリ金属)	25	25	25
樹脂組成 (組成モル比)			
レゾルシンノビスフェノールA	25/75	40/60	0/100
初 期 物 性 MFR (g/10min; 250°C, 1.2kg荷重)	0.40 8	0.40 10	0.40 5
色相 (YI) 光線透過率 (%) ヘイズ	1.2 91.0/ 0.2	1.3 91.0 0.2	1.2 91.0 0.2
滞 留 安 定 性 MFR (g/10min; 250°C, 1.2kg荷重) MFR上昇率 (%) 色相 (YI) 光線透過率 (%)	8 5 1.2 91.0	11 5 1.3 91.0	5 5 1.2 91.0
耐水性 ヘイズ	1	2	1
成形性 (℃)	340	330	340では合格品成形できず
アイソット衝撃強度 (後ノッチ: Kg cm/cm) 破壊本数/10枚	75 0	80 0	51 5

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 K 5/55	K KM	7242-4J		
C 08 L 69/00	L P U	9363-4J		
G 11 B 7/24	5 2 6 G	7215-5D		
	R	7215-5D		

L4 ANSWER 13 OF 18 HCAPLUS COPYRIGHT 2001 ACS
AN 1994:702589 HCAPLUS Full-text
DN 121:302589
TI Copolymerized polycarbonate optical moldings with good impact strength
IN Sakashita, Takeshi; Shimoda, Tomoaki; Nagai, Koji
PA Ge Plastics Japan Ltd, Japan
SO Japan Kokai Tokkyo Koho, 16 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM C08G064-30

ICS C08K005-13; C08K005-15; C08K005-36; C08K005-49; C08K005-55;
C08L069-00; G11B007-24

CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)

FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
-----	-----	-----	-----	-----

PI JP 06136113 A2 19940517 JP 1992-284710 19921022

AB The title polymers are obtained by copolymerg. (un)substituted resorcinol, other aromatic dihydroxy compds., and carbonate-forming compds. Bisphenol A, resorcinol, and di-Ph carbonate, were polymerized

ST polycarbonate optical molding impact resistant

IT Heat stabilizers

Impact-resistant materials

Light stabilizers

Optical materials

Polymerization catalysts

(copolymd. polycarbonates for optical moldings)

IT Quaternary ammonium compounds, uses

RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)

(copolymd. polycarbonates for optical moldings)

IT Polycarbonates, uses

RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)

(copolymd. polycarbonates for optical moldings)

IT 75-59-2, Tetramethylammonium hydroxide 778-28-9, Butyl

p-toluenesulfonate 1310-73-2, Sodium hydroxide, uses

RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)

(copolymd. polycarbonates for optical moldings)

IT 147041-56-3P

RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)

(copolymd. polycarbonates for optical moldings)

IT 1095-03-0, Triphenyl borate 2082-79-3, Mark AO 50 25085-98-7,

Celloxide 2021P 31570-04-4, Mark 2112 132965-27-6, Hitec 164

RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)

(copolymd. polycarbonates for optical moldings)